

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И МЕХАНИЗМ
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ В СИСТЕМЕ ЖЕЛЕЗО-ШЛАК С
ПРИМЕНЕНИЕМ ПАРАМЕТРОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И УЧЕТОМ
ИОННОЙ СВЯЗИ**

Эта работа является продолжением публикации [1]. В данной работе рассмотрены константы равновесия реакций распределения серы в системе железо-шлак с применением современных теорий строения расплавленных шлаков.

В металлургическом расплаве коэффициенты активности серы определены с применением параметров взаимодействия [2]; в шлаковом расплаве коэффициенты активности катионов железа и сульфида железа вычислены с учетом ионной связи. Разброс значений вычисленных параметров оценивали размахом колебаний и величиной превышения максимальной величины над минимальной.

Значения термодинамических параметров определены для системы [Fe-Mn-S-P] - шлак по экспериментальным данным Гранта, Чипмана, Винклера и Феттерса [3, 4, 5]. Металлический расплав содержал [Mn]=0,212%, [S]=0,019÷0,077%, [P]=0,0174%, [O]=0,032÷0,165%; шлаковый расплав: 22,48÷43,7% CaO, 2,20÷36,09% SiO₂, 5,22÷27,87% FeO, 0,22÷6,69% Fe₂O₃, 0÷10,6% MnO, 0÷8,27% P₂O₅, 3,99÷23,94% MgO, 0,010÷0,268% S.

В обработку включены опыты, в которых температура шлакометаллических расплавов была в интервале 1590-1610 °C. Приведенный коэффициент распределения серы $\eta_s / f_{[S]} = (S) / ([S]f_s)$ в системе железо-шлак для этой серии опытов изменялся от 0,47 до 9,58.

Для химической реакции десульфурации металла шлаком



константа равновесия вычислялась в соответствии с теорией совершенных ионных растворов

$$K_S = \frac{a_{(Fe^{2+})} a_{(S^{2-})}}{a_{[S]}} = \frac{n_{(FeO)} n_{(S)}}{\sum (n^+) \sum (n^-) [S] f_s} \quad (2)$$

Вычисленные значения K_S изменялись в 22 раза (от 0,00481 до 0,10570).

Разброс значений достаточно велик. Характер химической связи компонентов шлака в соответствии с этой теорией строения расплавленных шлаков не учитывается.

Для реальных сталеплавильных шлаков Самариным и Шварцманом введена поправка

$$\lg(\gamma_{(Fe^{2+})} \gamma_{(S^{2-})}) = 1,53 \left(\frac{n_{(SiO_2)} + 2n_{(P_2O_5)}}{\sum (n^-)} \right) - 0,17 \quad (3)$$

Величины коэффициентов активности $\gamma_{(Fe^{2+})} \gamma_{(S^{2-})}$, вычисленные по формуле (3), изменялись в 36 раз (от 0,76 до 27,63).

По мнению Е.А. Казачкова характер химической связи компонентов шлака влияет на коэффициент активности, поэтому при вычислении $\gamma_{(FeS)} = \gamma_{(Fe^{2+})} \gamma_{(S^{2-})}$ (См. уравнение (3)) учитывали долю ионной связи в SiO₂ и P₂O₅. Общее число грамм-ионов анионов $\sum (n^-)$ определяли также с учетом доли ионной связи компонентов шлака.

$$\sum(I_i n_i) = I_{(\text{CaO})} n_{(\text{CaO})} + I_{(\text{MgO})} n_{(\text{MgO})} + I_{(\text{MnO})} n_{(\text{MnO})} + I_{(\text{FeO})} n_{(\text{FeO})} - \\ - I_{(\text{SiO}_2)} n_{(\text{SiO}_2)} - I_{(\text{P}_2\text{O}_5)} n_{(\text{P}_2\text{O}_5)} + I_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)} n_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)} + I_{(\text{FeS})} n_{(\text{S})} \quad (4)$$

Известные значения доли ионной связи принимали по данным [6], а по компонентами шлага, доля ионной связи которых не известна, вычисляли по формуле Коулсона [7].

Величина коэффициента активности $\gamma(\text{FeS})$, вычисленная с учетом доли ионной связи $I_{(\text{CaO})} = 0,79$, $I_{(\text{MgO})} = 0,735$, $I_{(\text{MnO})} = 0,625$, $I_{(\text{FeO})} = I_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = 0,51$, $I_{(\text{P}_2\text{O}_5)} = 0,293$, $I_{(\text{SiO}_2)} = 0,373$, $I_{(\text{FeS})} = 0,115$ изменялась в меньшей мере, в 5,4 раза (от 0,47 до 2,52). Величины констант равновесия химической реакции (1), вычисленные с учетом поправки Самарина и Шварцмана, но без учета доли ионной связи

$$K_S = \frac{n_{(\text{FeO})} n_{(\text{S})} \gamma_{(\text{Fe}^{2+})} \gamma_{(\text{S}^{2-})}}{\sum(n^+) \sum(n^-) [\text{S}] / (\text{S})}, \quad (5)$$

изменялись в значительно меньшей мере, в 3,6 раза (от 0,042 до 0,153), что существенно ниже, чем величина константы, вычисленная с учетом доли ионной связи. Разброс значений примерно в 2 раза выше и составил 0,010-0,076. Следовательно, учет ионной связи способствует снижению величины коэффициента активности сульфида железа в шлаке и разбора их значений, а также снижению величины константы равновесия химической реакции.

Для выявления взаимосвязи комплексных и термодинамических параметров, входящих в правую часть K_S и K_S построена зависимость. На рис. 1 приведена связь $(\text{S}) / ([\text{S}] / (\text{S}))$ с $n_{(\text{FeO})} \gamma_{(\text{Fe}^{2+})} \gamma_{(\text{S}^{2-})} / [\sum(n^+) \cdot \sum(n^-)]$, вычисленного по теории совершенных ионных растворов с учетом поправки Самарина и Шварцмана без (рис. 1а) и с учетом (рис. 1б) ионной связи компонентов шлага. Приведенные данные показывают, что между обоими параметрами существует тесная связь. С увеличением $n_{(\text{FeO})} \gamma_{(\text{Fe}^{2+})} \gamma_{(\text{S}^{2-})} / [\sum(n^+) \cdot \sum(n^-)]$ уменьшается $(\text{S}) / ([\text{S}] / (\text{S}))$.

Наиболее обоснованной и распространенной является теория ионных регулярных растворов. Она в известной мере основывается на реальной структуре ионных растворов и позволяет получить соотношения для активностей компонентов расплава, учитывающие эту структуру. В свете этой теории реакцию десульфурации можно представить как распределение серы в системе металл-шлак



константа равновесного распределения серы между шлаком $a_{(\text{FeS})}$ и металлом $a_{[\text{S}]}$ принимает вид

$$K_S = \frac{a_{(\text{FeS})}}{a_{[\text{S}]}} = \frac{X_{(\text{Fe}^{2+})} Y_{(\text{S}^{2-})}}{[\% \text{S}] / [\text{S}]} \gamma_{(\text{FeS})} \quad (7)$$

Для указанного выше интервала температур коэффициент активности $\gamma_{(\text{FeS})}$ можно вычислять из выражения

$$\lg \gamma_{(\text{FeS})} = \frac{0,817 X_{(\text{Mn}^{2+})} + 2,34 X_{(\text{Mg}^{2+})} + 10,5 X_{(\text{Si}^{4+})}}{1 + X_{(\text{Si}^{4+})}} \quad (8)$$

Обработка экспериментальных данных по этой модели строения расплавленного шлага показала значительное изменение величин коэффициента активности сульфида железа в шлаке, в 410 раз (от 3 до 1286). Изменение величин констант равновесия реакции (5) также достаточно велико. K_S

изменялась в 30 раз (от 0,33 - 9,74). Разброс величин этих же параметров, но вычисленных с учетом доли ионной связи компонентов шлака, существенно ниже: $\gamma'(\text{FeS}) = 1,72 \pm 38,62$, изменялся в 22,5 раза; K_S изменялся в 16 раз (от 0,022 до 0,38).

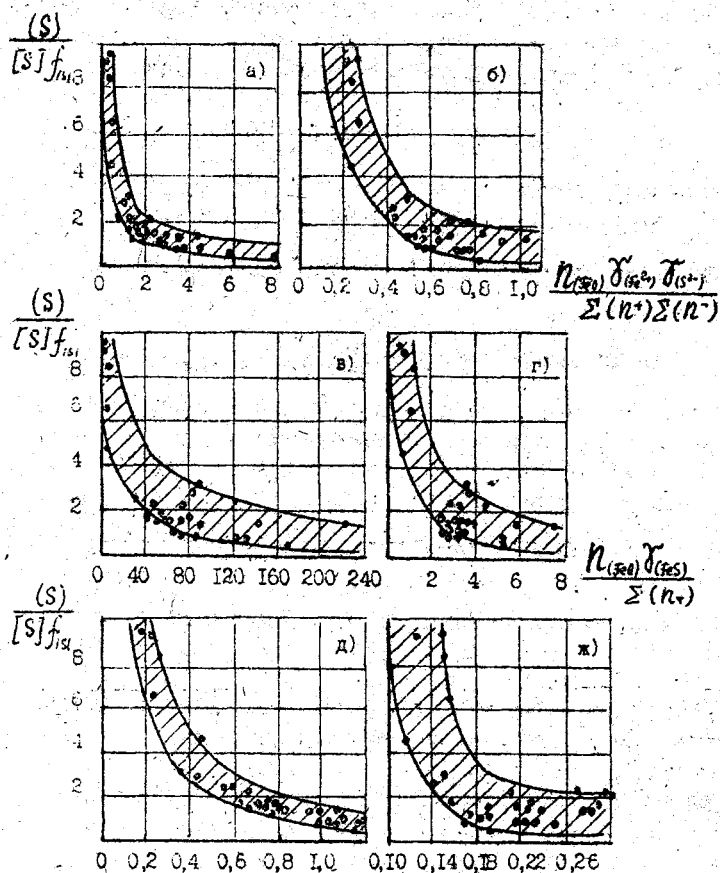


Рис.1. Влияние $n(\text{FeO})\gamma(\text{Fe}^{2+})\gamma(\text{S}^{2-}) / [\Sigma(n^+) \cdot \Sigma(n^-)]$, $n(\text{FeO})\gamma(\text{FeS}) / \Sigma(n^+)$, $a(\text{Fe}^{2+})\gamma(\text{S}^{2-}) / \Sigma(n^-)$, вычисленных по теории совершенных ионных растворов с учетом поправки Самарина и Шварцмана (а и б), теории регулярных ионных растворов (в и г) и смешанной теории расплавленных шлаков (д и ж) без (а, в, д) и с учетом (б, г, ж) ионной связи компонентов шлака, на приведенный коэффициент распределения серы в системе железо-шлак.

Таким образом величины $\gamma'(\text{FeS})$ и K_S , вычисленные с учетом ионной связи, существенно ниже, чем эти же параметры, но вычисленные без учета этой связи. Связь $(S)/([S]f_{S^2})$ с $n(\text{FeO})\gamma(\text{FeS}) / \Sigma(n^+)$, вычисленная по теории регулярных ионных растворов без учета (рис. 1в) и с учетом (рис. 1г) ионной связи компонентов шлака аналогична предыдущей, но отличается лишь значениями второго параметра.

В соответствии со смешанной теорией строения расплавленных шлаков [1] константа равновесия химической реакции (1) примет вид

$$K_S = \frac{a(\text{Fe}^{2+})(S)\gamma(\text{S}^{2-})}{32,06 \Sigma(n^-)[S]f_{S^2}} \quad (9)$$

Расчетные величины $a_{(Fe^{2+})}$, $\gamma_{(S^{2-})}$ и K_S , вычисленные без учета ионной связи компонентов шлака, изменялись в 12,2 раза (от 0,36 до 0,77), 3,31 раза (от 0,496 до 1,61) и 3,92 раза (от 0,017 до 0,068), соответственно. Значения этих же параметров, но вычисленные с учетом доли ионной связи CaO , MgO , MnO , FeO , P_2O_5 , SiO_2 , имеют значительно больший разброс по $a'_{(Fe^{2+})}$, изменялась в 3,47 раза (от 0,151 до 0,524); несколько меньший разброс по $\gamma'_{(S^{2-})}$, изменялись в 1,41 раза (от 0,44 до 0,62).

Эти столь малые изменения величин $a'_{(Fe^{2+})}$ и $\gamma'_{(S^{2-})}$ в шлаковом расплаве не вызвали заметного снижения разброса K_S . Величины K_S изменялись в 16,68 раза (от 0,003 до 0,047). Разброс K_S остался примерно на том же уровне, как и для K_S . Характер связи $(S)/([S]/s)$ с $a_{(Fe^{2+})}\gamma_{(S^{2-})}/\sum(n^-)$ вычисленный по смешанной теории расплавленных шлаков без (рис. 1д) и с учетом (рис. 1ж) ионной связи, аналогичен предыдущим.

Исходя из смешанной теории строения расплавленных шлаков, определили для реакции (1) по уравнению Ле-Шателье и Вант-Гоффа изменение энтальпии (ΔH°) при переходе серы из металлического расплава в шлаковый. Так, ΔH° без учета составили 32,3 кДж/моль, с учетом ионной связи компонентов шлака примерно в 2 раза выше, $\Delta H^\circ = 69,8$ кДж/моль. Эти данные показывают, что рассматриваемая реакция эндотермическая, с увеличением температуры расплавов константа равновесия возрастает.

Вышеизложенное позволяет качественно по-новому представить механизм распределения серы в системе металл-шлак. Десульфурация металла шлаком осуществляется путем экстрагирования серы из металлического расплава шлаковым, растворимость в котором выше и термодинамически более благоприятна. Сера растворяется в них по различным законам. В условиях сталеплавильного процесса в металлическом расплаве сера растворяется неограниченно, а в шлаковом расплаве растворимость ее ограничена термодинамическим состоянием системы металл-шлак. Переход серы из одного расплава в другой обусловлен соотношением фактических и равновесных значений термодинамических параметров K_S и K'_S . Так, если для данного состояния системы металл-шлак фактические значения параметров выше соответствующих равновесных, то избыточная сера в шлаковом расплаве выделится и перейдет из него в металлический и наоборот. Следовательно, коэффициент распределения серы в системе металл-шлак будет соответственно изменяться.

Составляющие шлакового расплава по-разному влияют на растворимость серы в нем. Одни ионы (SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , AlO_3^{3-} , O^{2-}) снижают, другие (Ca^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+}) повышают общее число анионов в шлаке ($\sum(n^-)$) и тем самым понижают активность катионов (II) железа в шлаке, что соответствует снижению или росту растворимости серы в шлаковом расплаве.

Согласно закону действия масс прибавление к шлаковому расплаву металлического оксида, отщепляющего ионы O^{2-} , приводит к уменьшению растворимости серы (ионов S^{2-}) и наоборот, прибавление к расплаву компонентов, расходующих кислород на образование комплексных ионов и тем самым связывающих активные ионы O^{2-} , будет способствовать росту растворимости серы в шлаковом расплаве. Увеличение количества в шлаковом расплаве одноименных ионов SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , AlO_3^{3-} и др. смещает равновесие в сторону выделения избытка серы из шлака. От введения в шлаковый расплав

противоположных ионов (Ca^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} и др.) наоборот повышается растворимость серы в шлаке за счет образования комплексных ионных структур (например, $2\text{Ca}^{2+} \cdot \text{SiO}_4^{4-}$, $3\text{Ca}^{2+} \cdot 2\text{PO}_4^{3-}$ и т.д., имеющих преимущественно ковалентную связь). Они, как правило, более прочны, весьма пассивны по отношению к сере и тем самым нейтрализуют действие SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} и др. Поэтому существенно влиять на растворимость серы в шлаке, являясь ее наполнителем, они не могут.

Увеличение концентрации в шлаке FeO позволяет увеличить число катионов Fe^{2+} и анионов O^{2-} . Отрицательное влияние анионов O^{2-} во много раз превышает положительное влияние катионов Fe^{2+} . Одна часть ионов O^{2-} прочно удерживается катионами Ca^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} . Другая часть связывается в мостиковые структуры (SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} и др.). На растворение (вытеснение серы из шлакового расплава) оказывают влияние в большей мере не мостиковые O^{2-} , а концевые (SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} и др.), свободные, более активные, с увеличением которых растворимость серы в шлаке снижается.

В результате взаимодействия ионов в шлаковом расплаве вокруг катионов Fe^{2+} группируются преимущественно анионы O^{2-} (при недостатке их и анионы S^{2-}), а вокруг катионов Ca^{2+} - преимущественно анионы SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , или еще более сложные кремнекислородные комплексные структуры. Активное воздействие на анионы S^{2-} оказывает при этом всего лишь часть катионов Fe^{2+} , соответствующая доле ионной связи. Остальная часть Fe^{2+} , соответствующая доле ковалентной связи, участвует в образовании как простых, так и сложных структурных образований, и активности по отношению к сере не проявляет. Таким образом, в расплаве создается несколько большая упорядоченность, чем это допускается теорией совершенных ионных растворов.

Для перехода серы из одного расплава в другой должен существовать на межфазной поверхности металл-шлак скачок электрохимического потенциала. Процесс перехода серы из металла в шлак (распределение серы) протекает следующим образом. При расходе кислорода в шлаке на окисление примесей металла, образование простых (SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , AlO_3^{3-} и др.) и сложных структур ($2\text{Ca}^{2+} \cdot \text{SiO}_4^{4-}$, $3\text{Ca}^{2+} \cdot 2\text{PO}_4^{3-}$ и др.) в нем снижается O^{2-} , что приводит к приобретению шлаком избыточного положительного заряда. Этот заряд перемещается к границе раздела фаз металл-шлак и создает положительный пограничный слой со стороны шлака, в результате чего ионы серы с межфазной поверхности переходят в объем шлака.

Элементы, растворенные в металлическом расплаве, также по-разному влияют на активность серы. одни элементы (C , Si , P и др.), образующие в железе растворы внедрения, повышают, другие (Mn , S , O и др.), образующие с ним группировки ионного типа, наоборот, понижают активность серы и тем самым способствуют повышению содержания серы в металле; элементы (Ni , Co и др.), образующие растворы замещения, не влияют на активность серы, следовательно, и на растворимость ее в металле.

На основании вышесказанного можно сделать следующие выводы:

1. Проанализированы термодинамические параметры реакции десульфурации железа шлаком с применением современных теорий строения расплавленных шлаков без и с учетом ионной связи. Установлено, что величины коэффициентов $\gamma(\text{FeO})$, $\gamma(\text{FeS})$, $\gamma(\text{S}^{2-})$, вычисленные с учетом ионной связи компонентов шлака близки к реальным.

2. Показана взаимосвязь между комплексными термодинамическими параметрами реакций распределения серы в системе металл-шлак.
3. Изменение энтальпии при переходе серы из металлического расплава в шлаковый в соответствии со смешанной теорией расплавленных шлаков составило 32,3 кДж/моль, с учетом ионной связи компонентов шлака 69,8 кДж/моль.
4. Рассмотрен механизм распределения серы в системе металл-шлак с применением параметров взаимодействия и учетом ионной связи компонентов шлакового расплава.

Перечень ссылок

1. Конопля В.Г. Термодинамический анализ реакции десульфурации без учета и с учетом характера химической связи //Вест. Приазов. гос. техн. ун-та\ ПГТУ.- Мариуполь, 1995.-№1.-С: 36-43.
2. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов. -М.: Металлургия, 1988. -288 с.
3. Grant N.I., Chipman I. // Metals Techlogy.-1946. №4, - с. 1987. >
4. Winkler T.B., Chipman I. // Metals Techlogy.-T.P. 1987 April.
5. Fethers K.,Chipman I. // Metals Techlogy. T.P.1316, February. 1941//Trans. Metall Soc. AIME.-1945.-95.-с.1941\
6. Чуйко Н.М., Чуйко А.Н. Теория и Технология электроплавки стали. -Киев; Донецк: Вища школа, 1983. -248с.
7. Коуэсон Ч. Валентность / Пер. с англ. В.К. Быховского, Л.Н. Лазовского; Под ред. Н.Д. Соколова. -М.; Мир, 1965. - 426с.
- 8/ Кожеев В.А. Термодинамика металлургических шлаков. Свердловск: Металлургиздат, 1955. -164с.